



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 44 07 547 A 1**

(51) Int. Cl. 6:
B 44 F 1/06
C 03 C 23/00
B 44 F 1/12

(71) Anmelder:
D. Swarovski & Co., Wattens, AT

(74) Vertreter:
Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80469
München

(72) Erfinder:
Roider, Konrad, Mils, AT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Körper aus transparentem Material mit einer Markierung und Verfahren zu dessen Herstellung

(57) Körper aus transparentem Material mit einer Markierung sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, wobei im Inneren des Körpers zumindest ein begrenzter räumlicher Bereich an einer vorgewählten Stelle im Körper vorliegt, der durch Laserstrahlung, für die das transparente Material durchlässig ist, induziert wurde, und dessen optische Eigenschaften sich von jenen des transparenten Materials unterscheiden.

DE 44 07 547 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07.95 508 038/26

10/30

DE 44 07 547 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Körper aus transparentem Material mit einer Markierung sowie ein Verfahren zum Markieren von Körpern aus transparentem Material.

Es ist bekannt, Körper aus transparentem Material, insbesondere Körper aus Glas, auf der Oberfläche mit Markierungen zu versehen, sei es zur Kennzeichnung der Körper oder aus dekorativen und ästhetischen Aspekten.

Solche bekannten Verfahren zur Markierung der Oberfläche von Glaskörpern sind insbesondere Ätzverfahren, Sandstrahlverfahren sowie die Bestrahlung mit Laser.

Die Behandlung von Oberflächen von Glaskörpern mit Laser ist beispielsweise in folgenden Druckschriften erwähnt: DE-OS 41 41 869, FR-PS 2 267 288, GB-PS 1 294 359, DD-PS 2 21 036 sowie in der Europäischen Patentanmeldung 0 531 584.

Im Stand der Technik sind jedoch keine Verfahren beschrieben, mit denen Markierungen im Inneren eines Körpers aus transparentem Material erzeugt werden können. Solche Markierungen im Inneren des Körpers sind zur Kennzeichnung vorteilhaft, weil die Markierung nicht entfernt bzw. geändert werden kann. Auch ergeben Markierungen im Inneren eines Körpers aus transparentem Material besondere dekorative und ästhetische Effekte, so daß solche Körper als dekorative Gegenstände Verwendung finden können.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß es mittels Laserstrahlung möglich ist, Markierungen im Inneren eines Körpers aus transparentem Material vorzusehen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Körper aus transparentem Material mit einer Markierung, der dadurch gekennzeichnet ist, daß im Inneren des Körpers zumindest ein begrenzter räumlicher Bereich an einer vorgewählten Stelle im Körper vorliegt, der durch Laserstrahlung, für die das transparente Material durchlässig ist, induziert wurde, und dessen optische Eigenschaften sich von jenen des transparenten Materials unterscheiden.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zum Markieren von Körpern aus transparentem Material, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Körper mit Laserstrahlung beaufschlagt wird, wobei die Laserstrahlung solche Wellenlänge aufweist, daß sie für das transparente Material durchlässig ist, und die Energiedichte der Laserstrahlung an einer vorgegebenen Stelle im Inneren des Körpers derart hoch gewählt wird, daß ein begrenzter räumlicher Bereich gebildet wird, dessen optische Eigenschaften sich von jenen des transparenten Materials unterscheiden.

Der Körper aus transparentem Material besteht vorzugsweise aus Glas, insbesondere geschliffenem Kristallglas.

Die begrenzten räumlichen Bereiche werden vorzugsweise durch Netze von Mikrorissen gebildet, die Lichtstreupunkte darstellen und dem Betrachter als Markierungspunkte erscheinen. Sie haben vorzugsweise einen Durchmesser zwischen 0,1 und 1 mm. Die Mikrorisse können jedoch auch kleiner, bis zu 0,01 mm, sein.

Durch das Vorsehen einer Vielzahl von nebeneinander angeordneten Lichtstreupunkten können beliebige Markierungen gebildet werden, die auch dekorativ ausgestaltet werden können.

Die Markierung kann so ausgestaltet werden, daß sie

mit dem freien Auge sichtbar ist, was insbesondere darauf beruht, daß wegen der Bildung der Mikrorisse die begrenzten räumlichen Bereiche eine andere Transparenz für sichtbares Licht aufweisen als das transparente Material. Das sichtbare Licht wird nämlich an den Mikrorissen teilweise gestreut.

Für besondere Effekte kommt es in Betracht, die Außenfläche des Körpers teilweise mit einer Schicht zu versehen, die für sichtbares Licht undurchlässig ist.

Zur unauffälligen Kennzeichnung ist es vorteilhaft, die Markierung so auszugestalten, daß sie mit freiem Auge nicht sichtbar ist.

Als Laserstrahlung wird vorzugsweise eine gepulste Laserstrahlung mit einer Pulsennergie von 0,1 bis 100 mJ und vorzugsweise 1 bis 10 mJ verwendet.

Die zur Ausbildung der begrenzten räumlichen Bereiche erforderliche Energiedichte an bestimmten vorgegebenen Stellen im Inneren des Körpers wird vorzugsweise dadurch erreicht, daß die Laserstrahlung mittels einer sammelnden Optik an dieser Stelle konzentriert wird.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, zwei sich im Inneren des Körpers aus transparentem Material kreuzende Laserstrahlen zu verwenden, so daß sich im Überlappungsbereich eine ausreichend hohe Energiedichte bildet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird der Körper mit Laserstrahlung beaufschlagt während er sich in einer Flüssigkeit mit gleicher oder in etwa gleicher Brechungszahl wie das transparente Material des Körpers befindet. Auf diese Weise wird erreicht, daß eine Brechung und Reflexion an der Oberfläche von schräg zur einfallenden Laserstrahlung liegenden Flächen vermieden wird. Auf diese Weise können insbesondere facettierte oder unregelmäßig geformte Körper aus transparentem Material gut bearbeitet werden.

Zur Vermeidung von Spannungsrissen wird vorzugsweise der Körper nach dem Beaufschlagen mit Laserstrahlung einer Entspannungsbehandlung unterworfen.

Als transparentes Material kommen insbesondere Gläser in Betracht, und zwar das ganze Spektrum an verfügbaren Gläsern, einschließlich optischer Gläser und insbesondere Kristallglas. Die Körper können aber auch aus transparenten keramischen Materialien, polycristallinen und monokristallinen Substanzen, wie beispielsweise kubischem Zirkonia sowie Halbedelsteinen und Edelsteinen bestehen.

Als Lasergeräte können handelsübliche Laser eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Excimer-Laser und Festkörperlaser, die im sichtbaren und nahen Infrarotbereich arbeiten. Besonders geeignet für übliche Gläser ist beispielsweise ein Nd-YAG-Laser, der bei einer Wellenlänge von 1064 nm emittiert.

Geeignet sind Impulsgeber, beispielsweise solche mit Pulsenenergien im Bereich von 0,1 bis 100 mJ, vorzugsweise 10 bis 30 mJ, und Pulsdauern von 1 bis 20 ns. Die Wiederholfrequenz kann beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 100 Hz liegen.

Der Laserstrahl wird vorzugsweise durch eine Linse fokussiert, wobei beispielsweise Öffnungsverhältnisse von 1 : 1,2 bis 1 : 5 geeignet sind und beispielsweise mit einem Öffnungsverhältnis von 1 : 3 eine geeignete Fokussierung erreicht wird.

Durch die Sammellinse erfolgt eine Fokussierung des Laserstrahles, der einen Strahldurchmesser im Bereich von 20 bis 10 mm aufweist, auf einen Strahldurchmesser von 5 bis 100 µm. Durch diese Fokussierung wird die Energie pro Flächeneinheit so stark erhöht, daß eine

Änderung der Materialeigenschaften, die sich unter anderem durch unterschiedliche optische Eigenschaften bemerkbar macht, in einem begrenzten räumlichen Bereich erhalten wird.

Durch geeignete Justierung des Körpers aus transparentem Material zum Laserstrahl und Justierung der Fokussierungsoptik für den Laserstrahl kann der Bereich im Inneren des Körpers, in dem eine entsprechend hohe Energiedichte zur Änderung der Materialeigenschaften erzeugt wird, genau festgelegt werden.

Andererseits ist dafür Sorge zu tragen, daß die Energiedichte außerhalb des begrenzten räumlichen Bereiches, dessen optische Eigenschaften geändert werden sollen, so gewählt ist, daß keine Änderungen der Materialeigenschaften auftreten. Insbesondere ist auch darauf zu achten, daß die Energiedichte des Laserstrahles an der Oberfläche des Körpers nicht zu hoch ist, da in der Regel an der Oberfläche bereits mit geringeren Energiedichten Effekte auftreten als im Inneren des transparenten Körpers.

Die Beaufschlagung mit Laserstrahlung in einem bestimmten Bereich kann durch einen einzigen Impuls oder eine Mehrzahl von Impulsen erfolgen.

Gute Ergebnisse bei Körpern aus Glas werden mit Laserstrahlung im nahen Infrarotbereich und auch im sichtbaren Bereich erzielt.

Dies steht im Widerspruch zu den in der Laseriratierebearbeitung üblicherweise geltenden Grundsätzen, wonach das zu bearbeitende Material die Laserstrahlung möglichst vollständig absorbieren soll.

Eine eindeutige Erklärung, warum durch die konzentrierte Laserstrahlung im Inneren des transparenten Körpers Materialänderungen auftreten, ist nach wie vor Gegenstand wissenschaftlicher Diskussion.

Es kommt jedoch wesentlich darauf an, eine Laserstrahlung zu verwenden, für die das Material durchlässig ist. Die Energiedichte der Strahlung muß so gewählt werden, daß in jenen Bereichen, in denen keine Änderung der optischen Eigenschaften erfolgen soll, eine bestimmte Energiedichte nicht überschritten wird, während in jenen Bereichen, in denen eine Änderung der Materialeigenschaften erfolgen soll, die Energiedichte so hoch gewählt wird, daß die gewünschte Materialänderung auftritt. Die Energiedichte hängt von verschiedenen Parametern ab, nämlich insbesondere der Wellenlänge, der Impulsdauer, der Impulsenergie, der Strahlgeometrie bzw. dem Öffnungsverhältnis.

Es hat sich gezeigt, daß die erforderliche minimale Energiedichte zur Herbeiführung von Materialänderungen auch von der Art des transparenten Materials, beispielsweise von der Glassorte, abhängt. Die erforderliche Energiedichte läßt sich jedoch einfach experimentell bestimmen.

Alternativ zur Fokussierung der Laserstrahlung kommt es in Betracht, die erforderliche Energiedichte an den gewünschten Stellen im Inneren des transparenten Körpers dadurch zu erreichen, daß zwei oder mehrere Laserstrahlen sich kreuzen. Der einzelne Laserstrahl hat eine Energiedichte, die keine Materialänderung hervorruft. In dem Überlappungsbereich liegt jedoch die Energiedichte so hoch, daß eine Materialänderung und damit Änderung der optischen Eigenschaften erfolgt. Dabei kommt es auch in Betracht, einen Laserstrahl flächenartig auszubilden, und einen zweiten Laserstrahl gepulst mit dem ersten flächenartigen Laserstrahl zu kreuzen.

Untersuchungen haben gezeigt, daß bei Verwendung beispielsweise eines Nd-Yag Lasers die Änderung der

optischen Eigenschaften in durchsichtigem Glas auf der Bildung von sternförmig angeordneten Mikrorissen beruht.

In Fig. 1 ist ein solcher Mikroriß mit etwa 25-facher Vergrößerung dargestellt. Die Darstellung erfolgt bei unpolarisierter Beleuchtung.

In Fig. 2 ist dasselbe Gebilde zwischen gekreuzten Polarisatoren dargestellt. Bei dieser Darstellung zeigen sich Restspannungen, typischerweise in Form von Doppel-Lemniskaten mit etwa dreifacher Größe im Vergleich zur Ausdehnung der Mikrorisse.

Bei einer Entspannungsbehandlung wie Feinkühlen, verschwinden die Restspannungen. Die Mikrorisse sind jedoch permanent.

Die Größe der Mikrorisse liegt im Bereich von 0,1 bis 1,0 mm Durchmesser. Der in den Figuren gezeigte Mikroriß hat einen Durchmesser von etwa 0,3 mm. Die Größe der Mikrorisse ist durch Variation der Laserstrahlung in weiten Grenzen einstellbar.

Die durch die Laserstrahlung im Inneren des transparenten Körpers erzeugten Markierungen können zur eindeutigen Kennzeichnung von Artikeln verwendet werden.

Da sie im Inneren angeordnet sind, sind sie nicht entferntbar und somit weitgehend fälschungssicher.

Vorteilhaft ist die Markierung im Inneren des transparenten Körpers immer dann, wenn eine Bearbeitung der Oberfläche nachteilig ist. Dies trifft beispielsweise auf Autoscheiben zu, da durch eine Bearbeitung der Oberfläche ein Festigkeitsverlust erfolgt. Ebenso kann bei dekorativen Artikeln durch eine Kennzeichnung an der Oberfläche die Ästhetik leiden.

Durch geeignete Wahl der Parameter der Laserstrahlung ist es auch möglich, die Mikrorisse so klein zu gestalten, daß sie mit dem freien Auge nicht sichtbar sind. Eine Identifikation der Kennzeichnung kann dann durch vergrößernde Betrachtungen, beispielsweise mittels Mikroskop, erfolgen.

Da sich um die Mikrorisse Spannungen in einem Bereich ausbilden, der das von den Mikrorissen erfaßte Volumen deutlich übertrifft, kann die Identifikation der Markierung, die dem freien Auge nicht zugänglich ist, auch durch bekannte spannungsoptische Betrachtungsverfahren, beispielsweise zwischen polarisierenden Filtern, erfolgen.

Eine weitere Möglichkeit zur unsichtbaren Markierung besteht darin, das zu markierende Volumen für das Auge nicht sichtbar zu machen, indem beispielsweise auf der Oberfläche des transparenten Körpers eine für sichtbares Licht nicht durchlässige Schicht aufgebracht wird, welche jedoch für die Laserstrahlung transparent ist, oder der transparente Körper gefärbt ist, so daß die Mikrorisse nicht sichtbar sind. Die Markierung befindet sich dann in einem dem Betrachter visuell nicht zugänglichen Bereich und kann somit zur "geheimen" Kennzeichnung von Gegenständen herangezogen werden. Zur Sichtbarmachung kann beispielsweise die Oberflächenschicht entfernt werden oder die Betrachtung mit einem System, beispielsweise Infrarotaufnahmesystem, durchgeführt werden, das in einem Spektralband arbeitet, in dem die Schicht durchlässig ist.

Die Markierungen in dem Körper aus transparentem Material können aber auch für andere Zwecke, insbesondere für dekorative Zwecke eingesetzt werden. So kommt es in Betracht, beliebige flächenhafte oder dreidimensionale Motive, beispielsweise rotationssymmetrische Körper wie Kugeln oder Ellipsoide, in einem Körper aus transparentem Material darzustellen.

Auch können Schriftzeichen, z. B. Unterschriften, Firmennamen, Markennamen und Logos im Inneren des Körpers dargestellt werden.

Die Darstellungen bestehen aus einer Vielzahl von eng nebeneinander geordneten Punkten in Form der beschriebenen Mikrorisse. An den Punkten wird das Umgebungslicht gestreut und diese dadurch sichtbar.

Die Punktanzahl für ein Motiv hängt von der Motivgröße ab sowie davon, wie fein es aufgelöst werden soll. Für eine Schrift von 2 mm Höhe bedarf es beispielsweise um die 150 Punkte für ein Wort mit 10 Buchstaben. Für eine etwa 20 mm breite Unterschrift oder ein Logo werden bei guter Auflösung etwa 500 Punkte benötigt.

Der Punktabstand ist in weiten Grenzen wählbar und liegt beispielsweise zwischen 0,1 und 1 mm.

In Fig. 3 ist ein Körper in perspektivischer Ansicht aus facettiertem Kristallglas gezeigt, bei dem im Inneren ein Ellipsoid, das aus etwa 500 Einzelpunkten besteht, durch Laserbestrahlung erzeugt wurde.

Vorteilhafterweise erfolgt die Markierung der Glaskörper auf einer computergestützten Anlage. Damit ist es möglich, die gewünschten Motive rein softwaremäßig vorzugeben. Dies macht es auch möglich, individuelle Markierungen, beispielsweise die persönliche Unterschrift darzustellen.

Besondere Effekte können erzielt werden, wenn die Oberfläche des Körpers aus transparentem Material weitgehend geschwärzt wird und nur eine Blickfläche ungeschwärzt bleibt sowie eine Fläche oder ein Teil einer Fläche, durch die Licht in den Körper gestrahlt wird. Dies kann beispielsweise eine Öffnung von nur 1 mm Durchmesser sein. Das Licht wird an den aus Mikrorissen bestehenden Punkten gestreut und diese sind durch die Blickfläche hell erleuchtet betrachtbar.

Die Markierung von Körpern aus transparentem Material eignet sich jedoch nicht nur zur Kennzeichnung und zu dekorativen Zwecken, sondern auch für technische Anwendungen. So können mit dem erfundungsgemäßen Verfahren beispielsweise Strichplatten hergestellt werden. Auch kommt es in Betracht, Meßeinrichtungen, beispielsweise Meßzylinder, Pipetten oder Büretten mit dem erfundungsgemäßen Verfahren herzustellen. Dadurch, daß sich die Meßmarken nahe dem Flüssigkeitsspiegel befinden, können Ablesefehler durch Parallaxe praktisch ausgeschlossen werden.

Um Reflexionen und Brechungen an schräg zum Laserstrahl liegenden Oberflächen des transparenten Körpers zu vermeiden, wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Körper während der Laserbestrahlung in eine Flüssigkeit gebettet, deren Brechungszahl gleich oder in etwa gleich der des transparenten Materials als des Körpers ist. Eine solche Vorgangsweise ist besonders bei der Markierung von facettierten Körpern aus Kristallglas vorteilhaft.

Durch die Ausbildung der Markierung im transparenten Körper können Spannungen im Material auftreten. Es ist deshalb vorteilhaft, nach der Laserbestrahlung den Körper einer Entspannungsbehandlung zu unterwerfen. Beispielsweise kann dies durch eine Temperung von 30 min bis mehrere Stunden bei 400 bis 500° und anschließende langsame Abkühlung erfolgen.

Patentansprüche

1. Körper aus transparentem Material mit einer Markierung, dadurch gekennzeichnet, daß im Inneren des Körpers zumindest ein begrenzter räumlicher Bereich an einer vorgewählten Stelle im Kör-

per vorliegt, der durch Laserstrahlung, für die das transparente Material durchlässig ist, induziert wurde, und dessen optische Eigenschaften sich von jenen des transparenten Materials unterscheiden.

2. Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper aus Glas besteht.

3. Körper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper aus geschliffenem Kristallglas besteht.

4. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der begrenzte räumliche Bereich durch einen punktförmigen Mikroriß gebildet wird.

5. Körper nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der punktförmige Mikroriß einen Durchmesser zwischen 0,1 und 1,0 mm aufweist.

6. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierung aus einer Vielzahl von nebeneinander angeordneten punktförmigen Mikrorissen gebildet ist.

7. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierung mit dem freien Auge sichtbar ist.

8. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich der begrenzte räumliche Bereich in Bezug auf die Transparenz für sichtbares Licht vom transparenten Material des Körpers unterscheidet.

9. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierung dekorativ ausgestaltet ist.

10. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenfläche des Körpers teilweise mit einer für sichtbares Licht undurchlässigen Schicht versehen ist.

11. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierung mit dem freien Auge nicht sichtbar ist.

12. Verfahren zum Markieren von Körpern aus transparentem Material, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper mit Laserstrahlung beaufschlagt wird, wobei die Laserstrahlung solche Wellenlänge aufweist, daß für sie das transparente Material durchlässig ist, und die Energiedichte der Laserstrahlung an einer vorgegebenen Stelle im Inneren des Körpers derart hoch gewählt wird, daß ein begrenzter räumlicher Bereich gebildet wird, dessen optische Eigenschaften sich von jenen des transparenten Materials unterscheiden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine gepulste Laserstrahlung verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest zwei sich im Inneren des Körpers kreuzende Laserstrahlen verwendet werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß Laserstrahlung mit einer Pulsergie von 10 bis 70 mJ verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Energiedichte der Laserstrahlung mittels einer sammelnden Optik an den vorgegebenen Stellen im Inneren des Körpers erhöht wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein Körper aus Glas verwendet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekenn-

zeichnet, daß ein Körper aus geschliffenem Kristallglas verwendet wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Laserstrahlung punktförmige Mikrorisse gebildet werden. 5

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß punktförmige Mikrorisse mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 1,0 mm gebildet werden.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 20, 10 dadurch gekennzeichnet, daß eine Vielzahl von nebeneinander angeordneten punktförmigen Mikrorissen gebildet wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die begrenzten räumlichen Bereiche sich in Bezug auf die Transparenz 15 für sichtbares Licht vom transparenten Material des Körpers unterscheiden.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierung de- 20 korativ ausgestaltet wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper mit Laserstrahlung beaufschlagt wird während er sich in einer Flüssigkeit mit gleicher Brechungszahl wie 25 das transparente Material des Körpers befindet.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper nach dem Beaufschlagen mit Laserstrahlung einer Entspannungsbehandlung unterworfen wird. 30

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

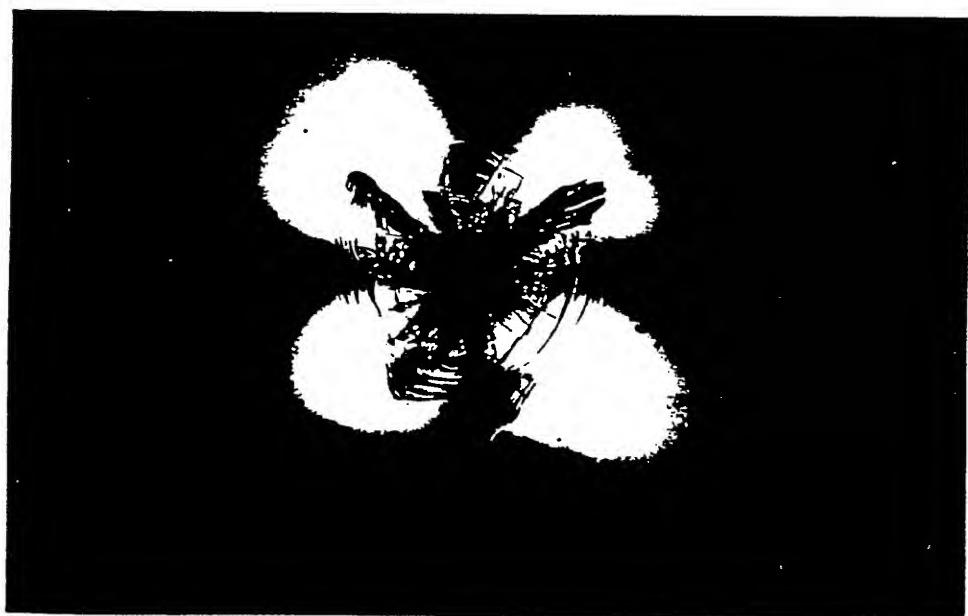
60

65

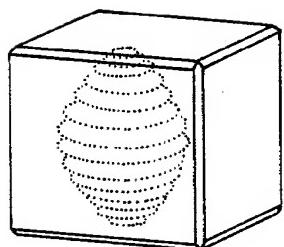
- Leerseite -



FIGUR 1



FIGUR 2



FIGUR 3